

PCT/JP00/06466

JP00/6466 10/088942

21.09.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 06 OCT 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 9月22日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第269124号

出願人

Applicant(s):

日清紡績株式会社
伊藤忠商事株式会社

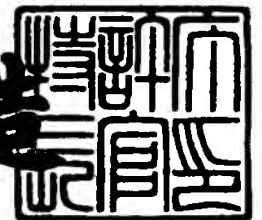
PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3069385

【書類名】	特許願
【整理番号】	990-848
【あて先】	特許庁長官殿
【発明の名称】	電極構造体を転圧する転圧装置及び電極構造体
【請求項の数】	5
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都足立区西新井栄町 1 - 1 8 - 1 日清紡績株式会 社 東京研究センター内
【氏名】	佐藤貴哉
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区紀尾井町 4 - 1 3 シーアイテクノセー ルス株式会社内
【氏名】	清水達夫
【特許出願人】	
【識別番号】	000004374
【氏名又は名称】	日清紡績株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	000000147
【氏名又は名称】	伊藤忠商事株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100082418
【弁理士】	
【氏名又は名称】	山口朔生
【選任した代理人】	
【識別番号】	100099450
【弁理士】	
【氏名又は名称】	河西祐一
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	033569

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711290

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電極構造体を転圧する転圧装置及び電極構造体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粉状電極活物質を集電材に付着した電極構造体を転圧する転圧装置において、
電極構造体を挟んで転圧する一対のワークロールと、
各ワークロールに圧力を作用する少なくとも一対のバックアップロールと、
少なくとも一方のバックアップロールをワークロール側に圧力を作用する押圧装置と、

ワークロールを回転駆動する駆動装置とを備え、

バックアップロールは、ワークロールより太い径を有し、表面に弾性材料を被着してあることを特徴とする、電極構造体を転圧する転圧装置。

【請求項 2】

粉状電極活物質を集電材に付着した電極構造体を転圧する転圧装置において、
電極構造体を挟んで転圧する大径と小径のワークロールと、
小径のワークロールの表面に圧力を作用するバックアップロールと、
バックアップロールを小径のワークロール側に圧力を作用する押圧装置と、
ワークロールを回転駆動する駆動装置とを備え、
バックアップロールは、小径のワークロールより太い径を有し、表面に弾性材料を被着してあることを特徴とする、転圧装置。

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の電極構造体を転圧する転圧装置において、
ワークロールの軸受を内部に有するワークロールハウジングと、
各ロールの軸受を内部に有するハウジングとを備え、
各ハウジング間にスペーサを配置することを特徴とする電極構造体を転圧する

転圧装置。

【請求項 4】

イオンが電極間を移動する電気部品の電極構造体において、イオン導電性ポリマーで被着してある粉状電極活物質を集電材に付着し、転圧装置で粉状電極活物質を集電材に転圧して得ることを特徴とする電極構造体。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の電極構造体において、粉状電極活物質に粉状導電物質が混合してあることを特徴とする電極構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、電池やコンデンサなどの電気部品の電極構造体を転圧する転圧装置、及び電極構造体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、リチウムイオン電池において、電極構造体 o である正電極 h は、図 1 3 のように、 LiCoO_2 の粉状電極活物質 a、粉状導電物質（粉状導電性カーボン）b、バインダーポリマー c と溶媒 d の混合物 e をミキシングし、スラリー化して集電材 f に塗布層を設け、乾燥して合剤膜 g を形成して作製している。なお、図 1 3 の合剤膜 g は、集電材 f 上の混合物 e の一部拡大図である。

【0003】

また、電極構造体である負電極 i は、図 1 4 のように、粉状グラファイトの粉状電極活物質 a、バインダーポリマー c と溶媒 d の混合物 e をミキシングし、スラリー化して集電材 f に塗布層を設け、乾燥して合剤膜 g を形成して作製している。

【0004】

このような電極構造体は、例えば図16に示すような2本のワークロールm、mの間に電極構造体oを挟み、転圧する転圧装置を使用し、電極活物質の充填密度を高めている。しかし、電極構造体oを転圧する際の圧縮率は、上と下のワークロールm、mの間に挿入された電極構造体oが、上ワークロールの重量とハウジングpの重量などを含めた押圧装置nの押圧力とで上ワークロールと下ワークロールの丸棒でつぶすが、軽い力でつぶすときは問題ならないが、強い力で押そうとすると、上ワークロールと下ワークロールが共に湾曲してしまう。この湾曲に耐えられるようにするには、上ワークロールmと下ワークロールmの太さを太くすればよいが、今度はロールの断面方向からみた電極構造体oを押す円弧の長さが長くなり、太くしても細い時と単位面積当たりの押圧力は余り変わらなかった。

【0005】

それでも、従来のリチウム2次電池自体は、図15のように、正電極hと負電極iの間に液体の電解液jを入れるので、電極活物質の層（合剤膜）に適度の空孔lを残すことが前提になっており、それにより、電解液jが電極活物質の周囲に入り込み、電池として実用上機能する。

【0006】

しかし、電解液の変わりに電解質の固体を使用すると、固体の電解質は液体のように電極活物質の周囲に入り込めないため、電流密度が十分に得られず、電池として実用上機能することができない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

<イ>本発明は、電極構造体の転圧に適した転圧装置を提供することにある。

<ロ>また、本発明は、効率の良い電極構造体を提供することにある。

【0008】

【問題を解決するための手段】

本発明は、粉状電極活物質を集電材に付着した電極構造体を転圧する転圧装置において、電極構造体を挟んで転圧する一对のワークロールと、各ワークロールに圧力を作用する少なくとも一对のバックアップロールと、少なくとも一方のバックアップロールをワークロール側に圧力を作用する押圧装置と、ワークロールを回転駆動する駆動装置とを備え、バックアップロールは、ワークロールより太い径を有し、表面に弾性材料を被着してあることを特徴とする、電極構造体を転圧する転圧装置、又は、

粉状電極活物質を集電材に付着した電極構造体を転圧する転圧装置において、電極構造体を挟んで転圧する大径と小径のワークロールと、小径のワークロールの表面に圧力を作用するバックアップロールと、バックアップロールを小径のワークロール側に圧力を作用する押圧装置と、ワークロールを回転駆動する駆動装置とを備え、バックアップロールは、小径のワークロールより太い径を有し、表面に弾性材料を被着してあることを特徴とする、転圧装置、又は、

前記転圧装置において、ワークロールの軸受を内部に有するワークロールハウジングと、各ロールの軸受を内部に有するハウジングとを備え、各ハウジング間にスペーサを配置することを特徴とする電極構造体を転圧する転圧装置、又は、

イオンが電極間を移動する電気部品の電極構造体において、イオン導電性ポリマーで被着してある粉状電極活物質を集電材に付着し、転圧装置で粉状電極活物質を集電材に転圧して得ることを特徴とする電極構造体、又は、

前記電極構造体において、粉状電極活物質に粉状導電物質が混合してあることを特徴とする電極構造体である。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

以下、図面を用いて本発明の実施の形態を説明する。

【 0 0 1 0 】

<イ>電極構造体の概要

電極構造体は、イオンが移動して電極間に電気が流れる電気部品の電極として使用され、イオンとの間で電気の受け渡しができるものである。この種の電気部

品は、

一次電池、二次電池、コンデンサ、電気二重層キャパシタなどがある。

【0011】

電極構造体は、図13～図14のように粉状電極活物質aを単にバインダーポリマーcで結合して集電材に付着した従来の構造のものや、図1～図2のようにイオン導電性ポリマー12で被着した粉状電極活物質11を集電材13に付着した構造のものなどがある。

【0012】

これらの粉状電極活物質11を集電材13に塗布して塗布層15を形成した電極構造体1を転圧装置で転圧し、粉状電極活物質11と集電材13の密着性や粉状電極活物質密度を高め、良好な電極構造体1を得る。

【0013】

<ロ>転圧装置

転圧装置は、例えば図3(A)のように、制御装置5の制御の基に巻出ロール53から図3(B)のような集電材13に粉状電極活物質を含む塗布層15を形成したテープ状の電極構造体1を引き出し、前処理部51で前処理し、転圧機4で転圧し、後処理部52で後処理して、巻取ロール54に巻き取っている。前処理では、例えばテープ状の電極構造体1の張力や厚さを測定し、トリミングし、清浄処理などを行う。また、後処理でも、張力や厚さを測定し、清浄処理などを行う。

【0014】

<ロ1>転圧機

転圧機4の例を図4～図5に示す。図4の転圧機は、一对の小径のワークロール43、43を備え、そのワークロールに圧力を作用する一对の大径のバックアップロール42、42を備えている。バックアップロール42は、極めて高い硬度の材料の表面に超硬質弾性材を付着して作製し、ワークロール43との接触に

よりワークロール 4 3 の表面を破損するのを防止する。この超硬質弾性材は、変成ウレタンやポリイミドなどが使用でき、この硬度は、例えばショアー D スケールで 9 0 ～ 9 8 の材料を使用できる。また、超硬質弾性材の厚みは、例えば 1 0 mm ～ 3 0 mm とする。表面に弾性材を配置することにより、電極構造体 1 に悪影響のあるオイルやグリースを省略することができる。ワークロール 4 3 は、小径のスチールロールを用い、これらを 2 本の大径ロールで押すことにより、電極構造体 1 に大きな実効圧力を加えることができ、転圧力により電極構造体 1 の塗布層 1 5 の空孔をほぼ埋めることができる。

【 0 0 1 5 】

転圧機ベース 4 1 の上にロールを駆動するモータなどの駆動装置 4 5 と、下のバックアップロール 4 2 の軸受部 4 7 を有するバックアップロールハウジング 4 4 2 を配置する。下のバックアップロールハウジング 4 4 2 の上方に一对のワークロール 4 3、4 3 のワークロールハウジング 4 4 3、4 4 3 と、上のバックアップロールのバックアップロールハウジング 4 4 2 を配置する。各軸受部 4 7 にはロール軸 4 7 1 が回転自在に取り付けられている。

【 0 0 1 6 】

各バックアップロールハウジング 4 4 2 と各ワークロールハウジング 4 4 3 には、タイバー 4 4 1 が貫通する孔を備え、転圧機ベース 4 1 と上部フレーム板 4 1 5 の間に各ワークロールハウジング 4 4 3 と各バックアップロールハウジング 4 4 2 を配置してタイバー 4 4 1 を貫通し、各ロール 4 2、4 3 の位置ずれを防止している。タイバー 4 4 1 の代わりに門型フレームを使用しても良い。各ロールハウジング 4 4 2、4 4 3 は、ロール 4 2、4 3 の両端に設けると良く、その場合、タイバー 4 4 1 は、4 本使用すると、安定に固定することができる。

【 0 0 1 7 】

なお、必要に応じて、巻出コア 4 1 1 と巻取コア 4 1 2 を転圧機 4 に取り付け、電極構造体 1 を保持する巻出コア 4 1 1 から電極構造体 1 を引き出し、一对のワークロール 4 3、4 3 で転圧した後、巻取コア 4 1 2 で巻き取る様にしても良い。その場合、巻出コア 4 1 1 と巻取コア 4 1 2 は、ハウジング 4 4 2 などの固定部材に固定されたフレーム 4 1 3 に取り付けられ、モータ 4 1 4 で駆動制御さ

せることも可能である。

【0018】

<ロ2>押圧装置

押圧装置44は、上部フレーム板415に固定され、上のバックアップロールハウジング442を下方に押し下げる。その作用により、上バックアップロール42が上ワークロール43を下方に押圧し、一对のワークロール43、43間に押圧力が発生する。押圧装置は、上のバックアップロールハウジング442の両端を押圧し、各ロールを均等に下方に押圧する。

なお、押圧装置44は、図4～図5では、上部に配置してあるが、下部でもよく、また、ロールを横方向に並べれば、側部に配置する場合もある。

【0019】

<ロ3>駆動装置

駆動装置45は、回転力を駆動ベルト451等を介してワークロール駆動ギア453に伝達する。必要に応じて各ロールのロール軸471にワークロール駆動ギア453やバックアップロール駆動ギア452を取り付け、各ロールが同調して回転する。又は、主ロールを直接駆動し、残りのロールをモータで従属駆動することも可能であり、ギアで駆動する場合もモータで従属駆動する場合も、主ロールに同調して回転させる。

【0020】

<ロ4>調整板

各ロールハウジング間に調整板46を配置することで、押圧装置44の押圧精度や動作精度などのばらつきで各ロール間に異常な圧力が掛かるのを防止し、電極構造体1の厚み精度を保証する。調整板46は、例えば、スプリングとスペーサを用いて、油圧シリンダが上昇限の時に4本のロール間のクリアランスを保持することができる。ワークロール43、43間に配置する調整板は、ワークロール間が接触しない適正なギャップを設定する。スプリングは、シリンダーなどの

押圧装置が後退した時、ハウジング 4 4 2、4 4 3 やロール 4 2、4 3 が均等に間隙が空くように、押し上げるものである。

【 0 0 2 1 】

<ロ 5> 大小の一对のワークロールの転圧機

図 5 の転圧機は、一对のワークロール 4 3、4 3 の径を小径と大径にして、小径のワークロールを大径のバックアップロール 4 2 で押圧し、大径のワークロールにはバックアップロールを省略する。これにより、ロールを 3 本とし、転圧機 4 を小型化できる。

【 0 0 2 2 】

<ロ 6> 転圧機の動作

図 6 に示すように、押圧装置 4 4 で上からバックアップロール 4 2 を押圧し、それに伴って上ワークロール 4 3 と下ワークロール 4 3 の間に挿入された電極構造体 1 を転圧する。バックアップロールの径 ϕ を約 3 0 0 m m とし、ワークロールの径 ϕ を約 1 5 0 m m とした時、電極構造体 1 を転圧する単位面積当たりの実効最大圧力が、従来の圧力より 2 倍～2. 5 倍となり、電池の性能が向上する。そのためには、従来より細いワークロール 4 3 を用い、かつ、ロールベント（ワークロール 4 3、4 3 の曲がり）による差がない、均一な隙間が維持されることが重要である。

【 0 0 2 3 】

そのために、まず、下ワークロール 4 3 の調整板 4 6 を加減してワークロール 4 3、4 3 間の隙間がロール全幅で仮に 8 0 μ m となるように調整する。次に、電極構造体 1 をワークロール 4 3 が転圧したときに、電極構造体 1 の全幅が均一の厚みとなるようワークロールの曲がり分を押し戻すように上ワークロールの調整板 4 6 と下バックアップロールの調整板 4 6 の厚みを加減して挿入する。この場合、バックアップロール 4 2 は、図 6（B）に示しような太鼓状のもの（クラウジング加工したロール）を用いてもよい。

【 0 0 2 4 】

図7では、3本のロールを用いたものであり、下ワークロールは、径が太いので曲がらず、上ロールは径が細いので電極構造体1に単位面積当たり大きな圧力を付与でき、曲がり分は、バックアップロール42で押し戻し、電極構造体1に均一な大きな圧力を付与できる。しかも、電極構造体1の厚さ調整とスペーサ調整を容易に行うことができる。

このような条件で、転圧前の電極構造体の厚みを仮に $150\mu\text{m}$ とし、転圧中のワークロールの隙間を $80\mu\text{m}$ とし、転圧後の電極構造体の厚みが復元して希望する $100\mu\text{m}$ になることが確認できた。

【0025】

<ハ>イオン導電性ポリマーで被着した粉状電極活物質の電極構造体

図1の電極構造体は、粉状電極活物質11が LiCoO_2 のように結合粒からなる粒子の形状を有し、イオン導電性ポリマー12で被着し、集電材13に付着して得られるものであり、又、図2の電極構造体は、粉状電極活物質11がグラファイトやハードカーボンなどのような形状を有し、イオン導電性ポリマー12で被着し、集電材13に付着して得られるものである。なお、図1では、粉状導電物質14を混合することにより粉状電極活物質11と集電材13間で電気伝導性を高め、集電効率を良くしている。

【0026】

被着するとは、イオン導電性ポリマー12と粉状電極活物質11全表面との間でイオンが十分に移動できるように接している状態であり、イオン導電性ポリマー12が粉状電極活物質11の表面に被着して、イオン導電性ポリマー12で覆うことである。粉状電極活物質11は粒子が細かいほど活性となるが、イオン導電性ポリマー12で被着することにより活性を抑え、安定にすることができる。ここで、被着したイオン導電性ポリマー12の層を薄くして集電効率を高めるように形成するとよい。なお、粉状電極活物質11や粉状導電物質14などの粉状とは、細かい粒状の物質を言う。場合によっては、細かい粒状の物質が多数集合した状態を言う。

【0027】

＜ニ＞粉状電極活物質

粉状電極活物質は、イオンを挿入離脱可能な材料や π 共役導電性高分子材料などが使用できる。

【0028】

例えば、非水電解液電池の正電極として使用する電極活物質としては特に限定するものではないが、充電可能な2次電池の場合、リチウムイオンを挿入離脱可能なカルコゲン化合物若しくはリチウムを含む複合カルコゲン化合物を用いると良い。

【0029】

上記カルコゲン化合物としては、 FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 などが挙げられる。上記リチウムを含む複合カルコゲン化合物としては、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、Mは、遷移金属若しくはAlから選ばれる少なくとも1種類以上の金属元素を表し、好ましくはCo、Mn、Ti、Cr、V、Alから選ばれる少なくとも1種類以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ である。）で表せるリチウム複合酸化物、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 などが挙げられる。これらは、リチウム、コバルト、ニッケル、マンガンの酸化物、塩類、若しくは水酸化物を出発原料とし、これら出発原料を組成に応じて混合し、酸素雰囲気下600℃～1000℃の温度範囲で焼成することにより得られるものである。

【0030】

また、非水電解液電池の負電極として使用する電極活物質としては特に限定するものではないが、リチウムイオンを挿入離脱可能な材料を用いればよく、リチウム金属、リチウム合金（リチウムとアルミニウム、鉛、インジウムなどとの合金）、炭素質材料などを用いることができる。

【0031】

また、 π 共役導電性高分子材料としては、ポリアセチレン類、ポリアニリン類、ポリピロール類、ポリチオフェン類、ポリ-p（パラ）-フェニレン類、ポリカルバゾール類、ポリアセン類、硫黄ポリマー類などが挙げられる。

【0032】

特に、非水電解液 1 次電池においては、負電極にリチウム金属を用いると大きな電池容量を得ることができる。

【0033】

また、非水電解液 2 次電池においては、負電極にリチウムを挿入離脱可能な炭素材料を用いると、優れたサイクル寿命を得ることができる。炭素材料としては、特に限定するものではないが、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコーク、ニードルコークス、石油コークスなど）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂などを適当な温度で焼成して炭化したもの）、炭素繊維、活性炭などが挙げられる。

【0034】

＜ホ＞粉状導電物質

粉状導電物質は、電極構造体の導電性を高めるものであり、特に限定するものではないが、金属粉末、炭素粉末などが用いられる。特に、炭素粉末においては、カーボンブラックなどの熱分解炭素、及びその黒鉛化品、人造及び天然の鱗片状黒鉛粉、炭素繊維とその黒鉛化品などが好適である。また、これらの炭素粉末の混合品も用いられる。

【0035】

＜ヘ＞イオン導電性ポリマー

イオン導電性ポリマーは、以下に挙げる少なくともリチウム塩を 0.1 M（モル／l）以上の濃度で溶解することができ、且つ、0.1 M 以上の濃度のリチウム塩を溶解したポリマーが室温で $10^{-8} \text{ S} \text{ (ジーメンズ)} / \text{cm}$ の電気伝導性を示すポリマーである。なお、特に好ましくは、イオン導電性ポリマーは、少なくともリチウム塩を 0.8 M～1.5 M の濃度と溶解し、室温で $10^{-3} \text{ S} / \text{cm} \sim 10^{-5} \text{ S} / \text{cm}$ の電気伝導性を示すものである。

【0036】

リチウム塩とは、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 Sb

F_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ などをアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用する。

【0037】

イオン導電性ポリマー原料は、外部からエネルギーを付与して重合、架橋などによりイオン導電性ポリマーとなるものである。エネルギーとは、熱、紫外線、光、電子線などである。

【0038】

<ト>集電材

集電材は、電気を通しやすい物質であればよく、電気部品に応じて、形状や材料が選ばれ、一例としてアルミや銅などの導電物質を板状、箔又はメッシュ状に形成される。

【0039】

板状体や箔の集電材の場合、電気部品の構造に応じて片面又は両面が使用され、片面又は両面に粉状電極活物質が付着される。

【0040】

<チ>2次電池

2次電池は、2種類の電極構造体1の間にイオン導電性物質を配置したものである。2次電池は、例えば図8(A)のように、正電極の電極構造体101と負電極の電極構造体102の間に、電解液14などの液体を入れ、その間に多孔性のセパレータ15を配置して形成される。又は、図8(B)のように、正電極の電極構造体101と負電極の電極構造体102の間に、イオン導電性ポリマー16などの固体状の電解物質を配置して形成される。

【0041】

以下、電極構造体の製造を説明する。

【0042】

<イ>電極構造体の製造方法

電極構造体の製造方法は、粉状電極活物質 1 1 の表面に極めて薄い厚みのイオン導電性ポリマー又はイオン導電性ポリマー原料を被着させる。次に、溶媒を添加して液状化しペースト状にして、集電材に塗布乾燥し、溶媒を蒸発させる。又は、初めから溶媒を添加してイオン導電性ポリマー又はイオン導電性ポリマー原料の被着と共にペースト状にしてもよい。

【 0 0 4 3 】

この際、イオン導電性ポリマー又はイオン導電性ポリマー原料を微粉にして、粉状電極活物質の粒子の表面をイオン導電性ポリマーで被着し、空隙ができず、粉状物質の相互の間隙を小さくするようにする。

【 0 0 4 4 】

イオン導電性ポリマー又はイオン導電性ポリマー原料を粉状電極活物質に被着するには、イオン導電性ポリマー又はイオン導電性ポリマー原料と粉状電極活物質とを相互に押圧摺動して、押圧摺動物を得る。

【 0 0 4 5 】

<ロ>押圧摺動

押圧摺動とは、イオン導電性ポリマー 1 2 又はイオン導電性ポリマー 1 2 の原料と粉状物質 1 1 の混合物 1 0 を相互に押しつけながら摺動する（ずらせる）動作である。混合物に外力を与え、混合物を相互に密着させ、粒子が回動し、これらが繰り返されて、押圧摺動物が得られる。

【 0 0 4 6 】

<ハ>押圧摺動混練装置

押圧摺動混練装置は、例えば図 9 に示す。イオン導電性ポリマー 1 2 又はその原料と粉状物質 1 1 の混合物 1 0、又はその混合物と溶媒などを入れた混合物 1 0 を容器 2 1 に入れ、主ブレード 2 2 を回転する。容器 2 1 の底 2 1 1 と主ブレード 2 2 の底面とは間隙を有し、主ブレード 2 2 を回転することにより、混合物 1 0 の一部は、容器の底 2 1 1 と主ブレード 2 2 の間に入り、押圧摺動され、練り混ぜられる。これを繰り返してイオン導電性ポリマー 1 2 又はその原料を粉状

物質 1 1 に被着させる。

【 0 0 4 7 】

押圧摺動混練装置 2 は、ディスパークブレード 2 3 を容器 2 1 内に備え、ディスパークブレード 2 3 を高速回転して、押圧摺動された混合物 1 0 を分散する。

【 0 0 4 8 】

<ニ>容器

容器 2 1 は、混合物 1 0 を押圧摺動して、攪拌するための混合物 1 0 を入れるものである。容器 2 1 の底面は、一部が低い低部 2 1 1 1 を有し、低部 2 1 1 1 から周辺部に従って高くなる傾斜を有している。例えば、中央部が低く、周辺に従って上昇する勾配を有している。例えば摺鉢状の底 2 1 1 を形成し、その低部 2 1 1 1 の角度は、例えば 1 2 0 度とする。容器の底 2 1 1 は、耐摩耗性を持ち、例えば、SUS を用い、タングステンやカーバイドで溶射して形成することが可能で、耐摩耗性を付与することで製品の汚染を軽減できる。なお、底面にこのような低部 2 1 1 1 を複数個形成しても良い。

【 0 0 4 9 】

<ホ>主ブレード

主ブレード 2 2 は、容器 2 1 の底面に対して共働して、混合物を押圧摺動し、攪拌するものである。主ブレード 2 2 は、例えば図 9 (B) のように、容器 2 1 の低部 2 1 1 1 に対応した位置に軸が取り付けられ、低部 2 1 1 1 から容器の底に沿って上向きに曲げられる。主ブレード 2 2 の刃の本数は、図 9 (B) のように、中央部から 2 枚取り付けられたものでも、それより多く、1 0 枚以上のものでもよく、混合物の量や種類に応じて決められる。

【 0 0 5 0 】

主ブレードの主軸 2 2 1 を駆動する主モータ 2 2 2 の回転数は、押圧摺動に際しては、低速であり、例えば 1 2 0 R P M 以下とする。

【 0 0 5 1 】

容器 2 1 の底面と主ブレード 2 2 の底面の間隙は混合物の押圧摺動が行える程

度に狭くしてあり、その間隙は、例えば 1 5 m m 以下とする。この間隙距離は、押圧摺動混練装置 2 の容量や主ブレードの形状などに依存する。

【 0 0 5 2 】

主ブレード 2 2 の進行方向（押圧摺動方向）の面は、容器 2 1 の底面に対する押圧角 θ が鋭角を成すように形成される。例えば図 9（C）のように、主ブレード 2 2 の断面が逆台形の場合、押圧角は 3 度～7 0 度とする。また、主ブレード 2 2 の断面は、図 9（D）のように、円形、丸いコーナ形状などでも良い。主ブレードの材質は、耐摩耗性を有し、例えば、S U S を用い、タングステンやカーバイドで溶射して形成される。

【 0 0 5 3 】

主ブレード 2 2 の進行方向（押圧摺動方向）と反対の方向の面は、底面に対してほぼ直交し、又は鈍角に形成する。これにより、主軸 2 2 1 を逆回転すると、混合物 1 0 を主軸 2 2 1 の周りに集めることができる。

【 0 0 5 4 】

<ヘ> ディスパーブレード

ディスパーブレード 2 3 は、主ブレード 2 2 で押圧摺動された混合物 1 0 を分散するものである。ディスパーブレード 2 3 は、混合物 1 0 を分散できる位置に配置され、1 0 0 0 ～4 0 0 0 回／分のように高速で回転する。高速で回転することにより、粉状物質 1 1 の粒子の表面に被着したイオン導電性ポリマー 1 2 やその原料を粉状物質全体に均一に分散する。

【 0 0 5 5 】

<ト> 押圧摺動混練装置の動作説明

図 1 0 及び図 1 1 の押圧摺動混練装置を用いて説明する。なお、押圧摺動混練装置は、支持台 2 4 に支持され、ハンドル 2 4 1 で容器 2 1 を昇降でき、制御盤 2 5 で制御される。

【 0 0 5 6 】

まず、粉状物質 1 1（添加剤を含む）は、計量後、粉状物質投入口 3 4 から投

入される。この際、自動化されたシステムにおいては、粉状物質投入口 3 4 の上方に計量用ホッパ等を設けてストレージと計量を行って投入指令で粉状物質投入口のパルプ 3 4 1 を自動開放する。同時に粉の投入による容器内圧上昇による計量誤差解消のため、呼吸用フィルター 3 2 2 付きの排気口 3 2 だけ開けて空気のみ排気する。

【 0 0 5 7 】

次にイオン導電性ポリマー又はその原料の投入口 3 3 のパルプ 3 3 1 を開いて、粉状物質と同様に手計量又は自動計量して容器 2 1 に投入し、粉状物質とイオン導電性ポリマー又はその原料の投入を終了後、投入パルプ 3 3 1、3 4 1 を閉じる。この時、既に粉状物質とイオン導電性ポリマー又はその原料のウェットを促進する為に容器のジャケット 2 1 3 に 3 0℃ 温水を循環し容器を粉状物質投入前から昇温しておく、ウェットニングの効率が良くなる。但し、浸透補助溶媒を使用する時は常温処理をする。

【 0 0 5 8 】

次に、主モータ 2 2 2 を 1 0 R P M 程度で低速回転させ、容器 2 1 の底面と主ブレード 2 2 の間でイオン導電性ポリマー又はその原料と、粉状物質などの混合物 1 0 は押圧摺動され、粉状物質に対し次第にイオン導電性ポリマー又はその原料が浸透し始める。この時、混合物 1 0 は押圧摺動されたものが主ブレード 2 2 の先端の容器に沿って上昇し、容器中央部の上方から混合物 1 0 が下降して来て、容器内で旋回循環運動が全周にわたって行われる。この繰り返しは規則的に行われて、全体が均一に押圧摺動される。この繰り返しを約 1 時間続けた後に、主軸 2 2 1 の回転速度を 6 0 R P M に自動又は手動で上昇させ、混合物 1 0 のウェットニングがほぼ表面積の半分程度に達した頃、ほぼ 1 時間を見計らって脱気口 3 5 の真空ポンプ 3 5 3 を運転し、脱気パルプ 3 5 1 を開とし、フィルタ 3 5 2 を介して脱気する。すなわち脱気をしながら主ブレード 2 2 は混合物 1 0 を押圧摺動し、粉状物質に対するイオン導電性ポリマー又はその原料のウェットニングと浸透分散が促進される。ここでイオン導電性ポリマー又はその原料に粉状物質に対する分散促進用の低沸点溶媒を添加した場合には、連続的に高真空のプロアで吸引脱気するとイオン導電性ポリマー又はその原料の濃度・粘度が高まり、分

散が進みにくくなるので注意を要する。

【 0 0 5 9 】

脱気運転約 1 時間後の浸透分散がほぼ 7 0 % に達した頃、今度はディスパーブレードを 2 8 0 0 R P M で回転し、分散の促進を計る。

【 0 0 6 0 】

<チ>集電材への塗布

押圧摺動されペースト状になった押圧摺動物は、集電材の表面に薄く塗布される。塗布した後、溶媒は飛び出し、乾燥し、電極構造体を得られる。押圧摺動物を集電材に塗布する装置は、ドクターナイフアプリータなどがある。塗布された電極構造体は、例えば図 3 (B) のように、テープ状の集電材に 1 個の電極毎に塗布層が分離するように塗布する。転圧後は、塗布層の無い集電材の個所でリード線が接続される。

【 0 0 6 1 】

<リ>転圧装置による転圧

ワークロール 4 3、4 3 間に電極構造体 1 をセッティングし、巻出ローラ 5 3 と巻取ローラ 5 4 の間にある電極構造体 1 にストールテンション（スタンバイ時のテンションで、走行時に 2 0 % ~ 3 0 % 程度のテンション）を掛ける。次に、ラインが徐動運転に入ると、ライン全体が極低速の運転走行を行う。その後、次第に押圧装置の作動により上のバックアップロールハウジング 4 4 2 と上のバックアップロール 4 2 が下降を始める。上のバックアップロール 4 2 と上のワークロール 4 3 が線接触し、上のワークロール 4 3 が上のバックアップロール 4 2 と一緒に回転しながら下降する。上のワークロール 4 3 が電極構造体 1 の上面と接触し、3 本のロールが接触しながら回転し、更にスプリングを押して下降すると、下のバックアップロール 4 2 の面に下のワークロール 4 2 が接触する。そうすると、4 本のロールは同期しながら、低速回転を始める。

【 0 0 6 2 】

油圧シリンダなどの押圧装置 4 4 は、更に予め設定された圧力で上のバックア

ップロールハウジング 4 4 2 を押すと、4 本のロール面が均等に押圧される。

【 0 0 6 3 】

ワークロール 4 3、4 3 が電極構造体 1 を強力に転圧すると、塗布層 1 5 と集電体 1 3 とともに圧縮されて幅方向に伸びて変形する。一方、塗布層 1 5 の無い非塗布部は圧縮されないので変形しない。そのため、塗布層 1 5 と非塗布層の境界部が裂断するか、強度が低下する。この引っ張り強度の限界は、巻取ローラ 5 4 の引っ張り力の 2 倍程度と考えられる。

【 0 0 6 4 】

テープ状の電極構造体 1 を転圧した際、図 1 2 に示すようなグラフにおいて、ワークロール 4 3、4 3 の押圧力を高め、圧縮率を変えて、圧縮率が、塗布層の空孔率が 0 になる点と、もっと圧縮率を高めると電極構造体 1 が裂断する点との中間付近になると、最良の転圧が得られると考えられる。

【 0 0 6 5 】

本発明の転圧機 4 にて転圧された電極構造体 1 は、バックアップロールの無い 2 本のワークロールからなる従来の転圧機にて転圧された電極構造より、高い電極密度と低い電極インピーダンスを有する。

本発明の転圧機 4 を用いて電極構造体 1 を転圧することにより、電極構造体の密度が増大する。電極密度の増大は、電極構造体中の粉状電極活物質同士および粉状電極活物質と粉状導電物質の接触面積の増大を意味する。その結果、電極のインピーダンスは低下する。同時に、粉状電極活物質と粉状導電物質の集電体への接触面積も大きくすることができる。従って、電極自体のインピーダンスは減少し、電極として、より好ましい特性となる。もちろん、電極の密度が増大するので、電極構造体の単位面積あたりに含有する粉状電極活物質及び粉状導電物質の量は増大する。その結果、電池に電極構造体 1 を使用すると、単位面積あたりのエネルギー密度を上げることができる。それにより、よりコンパクトな電池が製造できる。

【 0 0 6 6 】

以下、リチウムイオン 2 次電池の実施例を説明する。

【 0 0 6 7 】

<イ>正電極構造体の作製例（実施例 1）

粉状電極活物質である平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ の LiCoO_2 の 9.1 重量部と、粉状導電物質である平均粒径 $4\ \mu\text{m}$ の黒鉛粉末 0.6 重量部を押圧摺動混練装置に投入し、20 分間押圧摺動した。次いで、イオン導電性ポリマー原料（A1）0.546 重量部とアセトニトリル 3.5 重量部を添加した。イオン導電性ポリマー原料（A1）は混合物であり、その組成と混合比を表 1 に示す。

【 0 0 6 8 】

【表 1】

イオン導電性ポリマー原料（A1）

物質名	混合比（重量部）
三官能性（プロピレングリコール・エチレングリコール）ランダム共重合体 サンニックス FA-103 (PO/EO=2/8, Mw=3,282, 三洋化成工業(株)製)	8.36
二官能性ポリオール中の 1,4-ブタンジオール	0.34
エチレンシアノヒドリン	1.27
反応触媒 NC-IM(三共エアプロダクツ(株)製)	0.03
合計	10

【 0 0 6 9 】

イオン導電性ポリマー原料（A1）を添加した押圧摺動物は、押圧摺動混練装置内で 5 時間、押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。押圧摺動物にポリメリック MDI、MR-200（NPU 社製）0.254 重量部を加えて、押圧摺動混練装置内で 5 分間攪拌した。押圧摺動物を取り出し、厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に移して $100\ \mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15 分間室温で放置し、引き続き 80°C で 1 時間加熱した。得られた片面塗りの電極を裏返して平面に固定し、同様にして混合物を $100\ \mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15 分間室温で放置し、引き続き 80°C で 1 時間加熱した。得られた電極は、 $20\ \mu\text{m}$ 厚のアルミ集電体の両面に、電極層が塗布されたもので全体の厚さは $170\ \mu\text{m}$ であった。この電極を本発明の 3 本ロール転圧機にて室温で転圧した。転圧後の電極厚さは、

120 μm であった。

【0070】

<ロ>正電極構造体の作製例（実施例2）

粉状電極活物質である平均粒径5 μm の LiCoO_2 の9.0重量部、粉状導電物質であるケッチェンブラック0.6重量部及び平均粒径4 μm の黒鉛粉末0.2重量部を押圧摺動混練装置（容積300cc）に投入し、20分間押圧摺動した。次いで、イオン導電性ポリマー原料（A1）を1.172重量部とアセトニトリル3.5重量部を添加した。これらの混合物は押圧摺動混練装置内で5時間押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。押圧摺動物にポリメリックMDI、MR-200（NPU社製）0.548重量部を加えて5分間押圧摺動した。押圧摺動物を取り出し、厚さ20 μm のアルミニウム箔上に移して100 μm ギャップのドクターナイフアプリケーションで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた片面塗りの電極を裏返して平面に固定し、同様にして混合物を100 μm ギャップのドクターナイフアプリケーションで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた電極は、20 μm 厚のアルミ集電体の両面に、電極層が塗布されたもので全体の厚さは170 μm であった。この電極を本発明の3本ロール転圧機にて室温で転圧した。転圧後の電極厚さは、120 μm であった。

【0071】

<ハ>正電極構造体の作製例（実施例3）

粉状電極活物質である平均粒径5 μm の LiCoO_2 の9.1重量部とイオン導電性ポリマー原料（A1）を0.341重量部とアセトニトリル3.0重量部を押圧摺動混練装置（容積300cc）に投入し、7時間押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。次いで、ポリメリックMDI、MR-200（NPU社製）0.159重量部を加えて5分間押圧摺動した。押圧摺動物を取り出し、厚さ20 μm のアルミニウム箔上に移して100 μm ギャップのドクターナイフアプリケーションで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1

時間加熱した。得られた片面塗りの電極を裏返して平面に固定し、同様にして混合物を $100\ \mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き 80°C で1時間加熱した。得られた電極は、 $20\ \mu\text{m}$ 厚のアルミ集電体の両面に、電極層が塗布されたもので全体の厚さは $170\ \mu\text{m}$ であった。この電極を本発明の3本ロール転圧機にて室温で転圧した。転圧後の電極厚さは、 $120\ \mu\text{m}$ であった。

【0072】

<ニ>正電極構造体の作製例（実施例4）

粉状電極活物質である平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ の LiCoO_2 の9.1重量部と粉状導電物質である平均粒径 $4\ \mu\text{m}$ の黒鉛粉末0.6重量部を押圧摺動混練装置（容積 $300\ \text{cc}$ ）に投入し、20分間押圧摺動した。次いで、イオン導電性ポリマー原料（A2）を2.0重量部とアセトニトリル3.0重量部を添加した。イオン導電性ポリマー原料（A2）は混合物であり、その組成と混合比を表2に示す。

【0073】

【表2】

イオン導電性ポリマー原料（A2）

物質名	混合比（重量部）
シアノエチル化・ジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコール	0.625
メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（分子量 468）	3.125
トリメチロールプロバントリメタクリレート	6.25
合計	10

【0074】

イオン導電性ポリマー原料（A2）を添加した押圧摺動物は押圧摺動混練装置（容積 $300\ \text{cc}$ ）内で5時間押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。押圧摺動物に2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.01重量部をエチレンカーボネート（EC）／ジエチレンカーボネート（DEC）＝（1／1）volの液体電解質を0.5重量部に溶解した溶液を添加し、さら

に 5 分間押圧摺動した。押圧摺動物を取り出し、厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に移して $100\ \mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15 分間室温で放置し、引き続き 80°C で 3 時間加熱した。得られた片面塗りの電極を裏返して平面に固定し、同様にして混合物を $100\ \mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15 分間室温で放置し、引き続き 80°C で 3 時間加熱した。得られた電極は、 $20\ \mu\text{m}$ 厚のアルミ集電体の両面に、電極層が塗布されたもので全体の厚さは $170\ \mu\text{m}$ であった。この電極を本発明の 3 本ロール転圧機にて室温で転圧した。転圧後の電極厚さは、 $120\ \mu\text{m}$ であった。

【0075】

＜ホ＞負電極構造体の作製例（実施例 5）

粉状電極活物質である平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ の黒鉛粉末 9.1 重量部とイオン導電性ポリマー原料（A1）を 0.341 重量部とアセトニトリル 3.0 重量部を押圧摺動混練装置（容積 $300\ \text{cc}$ ）に投入し、7 時押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。次いで、ポリメリック MDI、MR-200（NPU 社製）0.159 重量部を加えて 5 分間押圧摺動した。押圧摺動物を取り出し、厚さ $20\ \mu\text{m}$ の銅箔上に移して $100\ \mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15 分間室温で放置し、引き続き 80°C で 1 時間加熱した。得られた片面塗りの電極を裏返して平面に固定し、同様にして混合物を $100\ \mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15 分間室温で放置し、引き続き 80°C で 1 時間加熱した。得られた電極は、 $20\ \mu\text{m}$ 厚の銅集電体の両面に、電極層が塗布されたもので全体の厚さは $170\ \mu\text{m}$ であった。この電極を本発明の 3 本ロール転圧機にて室温で転圧した。転圧後の電極厚さは、 $120\ \mu\text{m}$ であった。

【0076】

＜ヘ＞負電極構造体の作製例（実施例 6）

粉状電極活物質である平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ の黒鉛粉末 9.1 重量部とイオン導電性

ポリマー原料 (A2) を 0.2 重量部とアセトニトリル 3.0 重量部を押圧摺動混練装置 (容積 300 cc) に投入し、5 時間押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。押圧摺動物に 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.01 重量部をエチレンカーボネート (EC) / ジエチレンカーボネート (DEC) が容量比で 1 : 1 の液体電解質を 0.5 重量部に溶解した溶液を添加し、さらに 5 分間押圧摺動した。押圧摺動物を取り出し、厚さ 20 μm の銅箔上に移して 100 μm ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15 分間室温で放置し、引き続き 80℃ で 3 時間加熱した。得られた片面塗りの電極を裏返して平面に固定し、同様にして混合物を 100 μm ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15 分間室温で放置し、引き続き 80℃ で 3 時間加熱した。得られた電極は、20 μm 厚の銅集電体の両面に、電極層が塗布されたもので全体の厚さは 170 μm であった。この電極を本発明の 3 本ロール転圧機にて室温で転圧した。転圧後の電極厚さは、120 μm であった。

【0077】

<ト>正電極構造体の作製例 (実施例 7)

粉状電極活物質である平均粒径 5 μm の LiCoO_2 の 9.0 重量部、粉状導電物質であるケッチェンブラック 0.8 重量部、平均粒径 4 μm の黒鉛粉末 0.2 重量部に、高分子バインダーとして、イオン導電性を有しないポリビニリデンフルオライド (PVDF) を 0.5 重量部が溶解した n-メチルピロリドン 11.5 重量部を通常のブレードミキサーで混合した。8 時間混合した後、混合物を取り出し、厚さ 20 μm のアルミニウム箔上に移して 100 μm ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15 分間室温で放置し、引き続き 80℃ で 1 時間加熱した。得られた片面塗りの電極を裏返して平面に固定し、同様にして混合物を 100 μm ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15 分間室温で放置し、引き続き 80℃ で 1 時間加熱した。得られた電極は、20 μm 厚のアルミ集電体の両面に、電極層が塗布されたもので全体の厚さは 170 μm であった。この電極を本発明の 3 本ロール転圧機にて室温で転圧し

た。転圧後の電極厚さは、 $120\mu\text{m}$ であった。

【0078】

<チ>負電極構造体の作製例（実施例8）

粉状電極活物質である平均粒径 $4\mu\text{m}$ の黒鉛粉末9.5重量部に、高分子バインダーとして、イオン導電性を有しないポリビニリデンフルオライド（PVDF）を0.5重量部が溶解したn-メチルピロリドン25.5重量部を通常のブレードミキサーで混合した。8時間混合した後、混合物を取り出し、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に移して $100\mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き 80°C で1時間加熱した。得られた片面塗りの電極を裏返して平面に固定し、同様にして混合物を $100\mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き 80°C で1時間加熱した。得られた電極は、 $20\mu\text{m}$ 厚のアルミ集電体の両面に、電極層が塗布されたもので全体の厚さは $170\mu\text{m}$ であった。この電極を本発明の3本ロール転圧機にて室温で転圧した。転圧後の電極厚さは、 $120\mu\text{m}$ であった。

【0079】

<リ>正電極構造体の比較例（比較例1）

粉状電極活物質である平均粒径 $5\mu\text{m}$ の LiCoO_2 の9.0重量部、粉状導電物質であるケッチェンブラック0.8重量部、平均粒径 $4\mu\text{m}$ の黒鉛粉末0.2重量部に、高分子バインダーとして、イオン導電性を有しないポリビニリデンフルオライド（PVDF）を0.5重量部が溶解したn-メチルピロリドン11.5重量部を通常のブレードミキサーで混合した。8時間混合した後、混合物を取り出し、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に移して $100\mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き 80°C で1時間加熱した。得られた片面塗りの電極を裏返して平面に固定し、同様にして混合物を $100\mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き 80°C で1時間加熱した。得られた電極

は、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚のアルミ集電体の両面に、電極層が塗布されたもので全体の厚さは $170\text{ }\mu\text{m}$ であった。この電極を従来の2本ロール転圧機にて室温で転圧した。転圧後の電極厚さは、 $140\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0080】

＜ヌ＞負電極構造体の比較例（比較例2）

粉状電極活物質である平均粒径 $4\text{ }\mu\text{m}$ の黒鉛粉末9.5重量部に、高分子バインダーとして、イオン導電性を有しないポリビニリデンフルオライド（PVDF）を0.5重量部が溶解したn-メチルピロリドン25.5重量部を通常のブレードミキサーで混合した。8時間混合した後、混合物を取り出し、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に移して $100\text{ }\mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリケーションで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き 80°C で1時間加熱した。得られた片面塗りの電極を裏返して平面に固定し、同様にして混合物を $100\text{ }\mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリケーションで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き 80°C で1時間加熱した。得られた電極は、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚のアルミ集電体の両面に、電極層が塗布されたもので全体の厚さは $170\text{ }\mu\text{m}$ であった。この電極を従来の2本ロールの転圧機で転圧した。転圧後の電極厚さは、 $140\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0081】

＜ル＞充放電試験

実施例および比較例で作製した正電極構造体を用いて、リチウムイオン2次電池の試験電池を作製した。正電極、負電極共に電極面積 4 cm^2 に切り出した。正電極と負電極間に全固体高分子電解質（全ポリマー）、高分子ゲル電解質（ポリマーゲル）、液体電解質（液体）とセパレーターを挟み込んで、試験電池とした。それぞれの電解質に含まれるリチウム塩（支持電解塩）の濃度は 1 M となるようにした。この電池を電極面積 1 cm^2 当たり、 0.3 mA で 4.1 V まで充電し、15分の休止の後、 $0.3\text{ mA}/\text{cm}^2$ で 2.7 V まで放電した。この充放電サイクルが2回達成できた組み合わせを充放電可能とみなし、表3に示し

た。表 4 に表 3 に記載した電解質の内容を示す。

【 0 0 8 2 】

【表 3】

充放電試験結果

N o	正極	負極	電解質	充放電試験
1	実施例1	実施例5	AP1	可能
2	実施例1	実施例5	AP2	可能
3	実施例1	実施例5	AP3	可能
4	実施例1	実施例5	AP4	可能
5	実施例1	実施例5	PG1	可能
6	実施例1	実施例5	PG2	可能
7	実施例1	実施例5	L1	可能
8	実施例2	実施例5	AP3	可能
9	実施例2	実施例6	PG2	可能
10	実施例4	実施例5	AP3	可能
11	実施例4	実施例6	PG2	可能
12	実施例7	実施例8	L1	可能
13	比較例1	比較例2	AP1	充放電できず
14	比較例1	比較例2	AP2	充放電できず
15	比較例1	比較例2	AP3	充放電できず
16	比較例1	比較例2	AP4	充放電できず
17	比較例1	比較例2	L1	可能

【 0 0 8 3 】

【表 4】

試験に使用した電解質

記号	種別	組成物	厚さ
AP1	全ポリマー	シアノエチル化ジヒドロキシプロピルセルロース (例えば特開平8-225626記載)	100 μ m
AP2	全ポリマー	シアノエチル化ジヒドロキシプロピルセルロースとメタクリルポリマー三次元架橋体 (例えば特開平8-225626記載)	100 μ m
AP3	全ポリマー	高粘着性ポリウレタン系電解質 (例えば特願平11-78085記載)	100 μ m
AP4	全ポリマー	シアノエチル化・ジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコール (例えば特願平11-78086記載)	100 μ m
PG1	ポリマーゲル	エチレンカーボネート(EC)/ジエチレンカーボネート(DCE)=(1/1) vol の液体電解質を50%含有するシアノエチル化・ジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールとメタクリルポリマー三次元架橋体 (例えば特願平11-78087記載)	100 μ m
PG2	ポリマーゲル	エチレンカーボネート(EC)/ジエチレンカーボネート(DCE)=(1/1) vol の液体電解質を50%含有する高粘着性ポリウレタン系電解質 (例えば特願平11-78085記載)	100 μ m
L1	液体	エチレンカーボネート(EC)/ジエチレンカーボネート(DCE)=(1/1) vol 溶液をポリエチレン製セパレーターに含浸	23 μ m

【 0 0 8 4 】

実施例と比較例の充放電試験において、本発明の正電極と負電極を使用した試験電池は電解質が液状のみならず、固体又はゲル状であっても充放電試験が可能であったが、比較例の電極を使用したものでは、電解質が液状のときのみ充放電ができ、固体の電解質では、充放電ができなかった。

【 0 0 8 5 】

【発明の効果】

本発明は、次のような効果を得ることができる。

<イ>本発明の転圧装置は、電極構造体を転圧して塗布層の密度を十分に高めることができる。

<ロ>本発明は、効率の良い電極構造体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 イオンを供給する電極活物質を有する電極構造体の作製図

【図 2】 イオンとの間で電気を移動する電極活物質を有する電極構造体の作製図

【図 3】 転圧装置の概略図

【図 4】 一对のバックアップローラを備えた転圧機の斜視図

【図 5】 1 本のバックアップローラを備えた転圧機の斜視図

【図 6】 一对のバックアップローラを備えた転圧機の説明図

【図 7】 1 本のバックアップローラを備えた転圧機の説明図

【図 8】 2 次電池の模式図

【図 9】 押圧摺動混練装置の説明図

【図 1 0】 押圧摺動混練装置の図

【図 1 1】 図 6 の押圧摺動混練装置の側面図

【図 1 2】 電極構造体の圧縮率と空孔率及び引張り強度の関係図

【図 1 3】 従来のイオンを供給する電極活物質を有する電極構造体の作製図

【図 1 4】 従来のイオンとの間で電気を移動する電極活物質を有する電極構造体の作製図

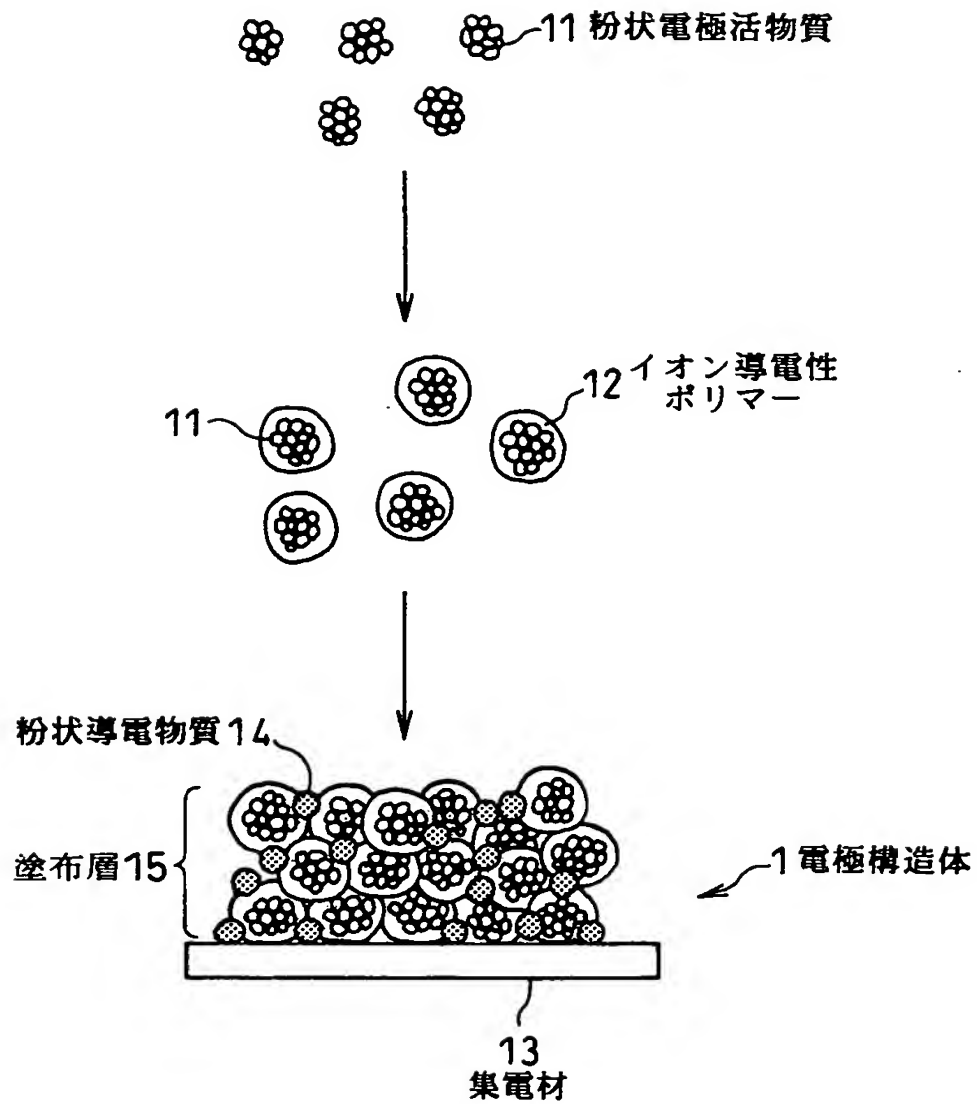
【図 1 5】 従来の 2 次電池の模式図

【図 1 6】 従来の転圧機の説明図

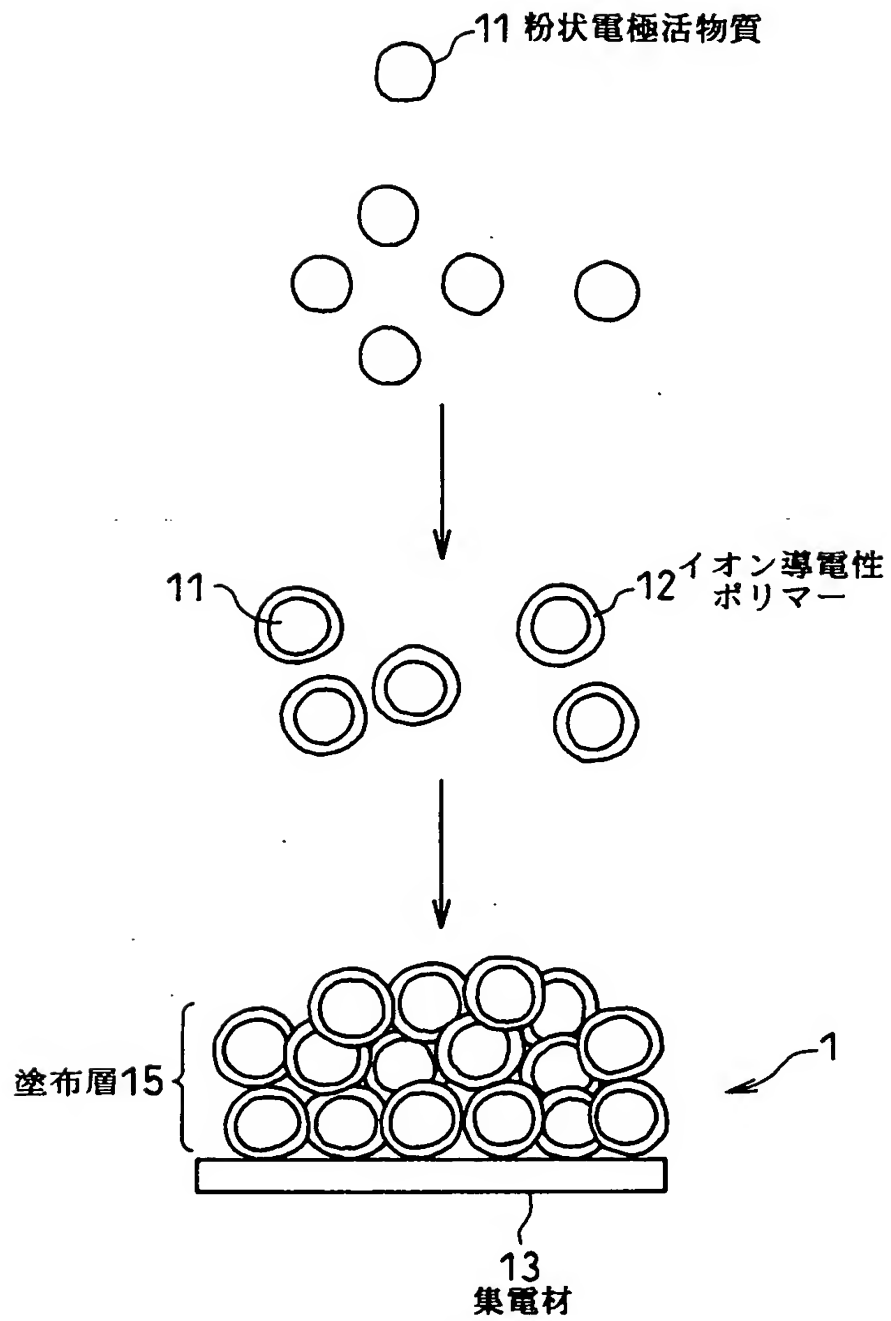
【書類名】

図面

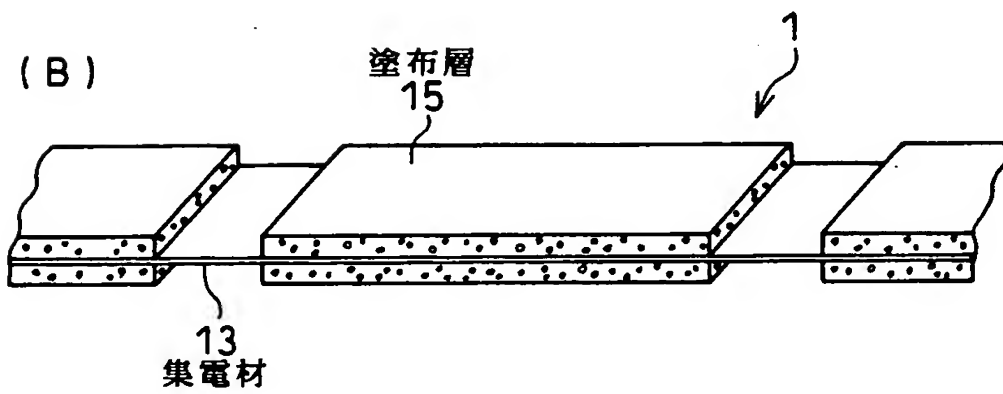
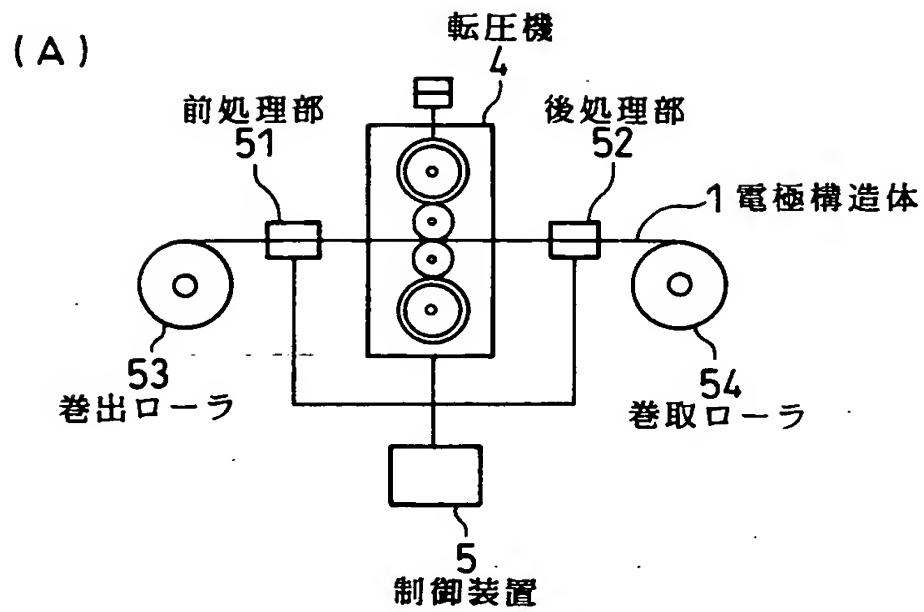
【図 1】



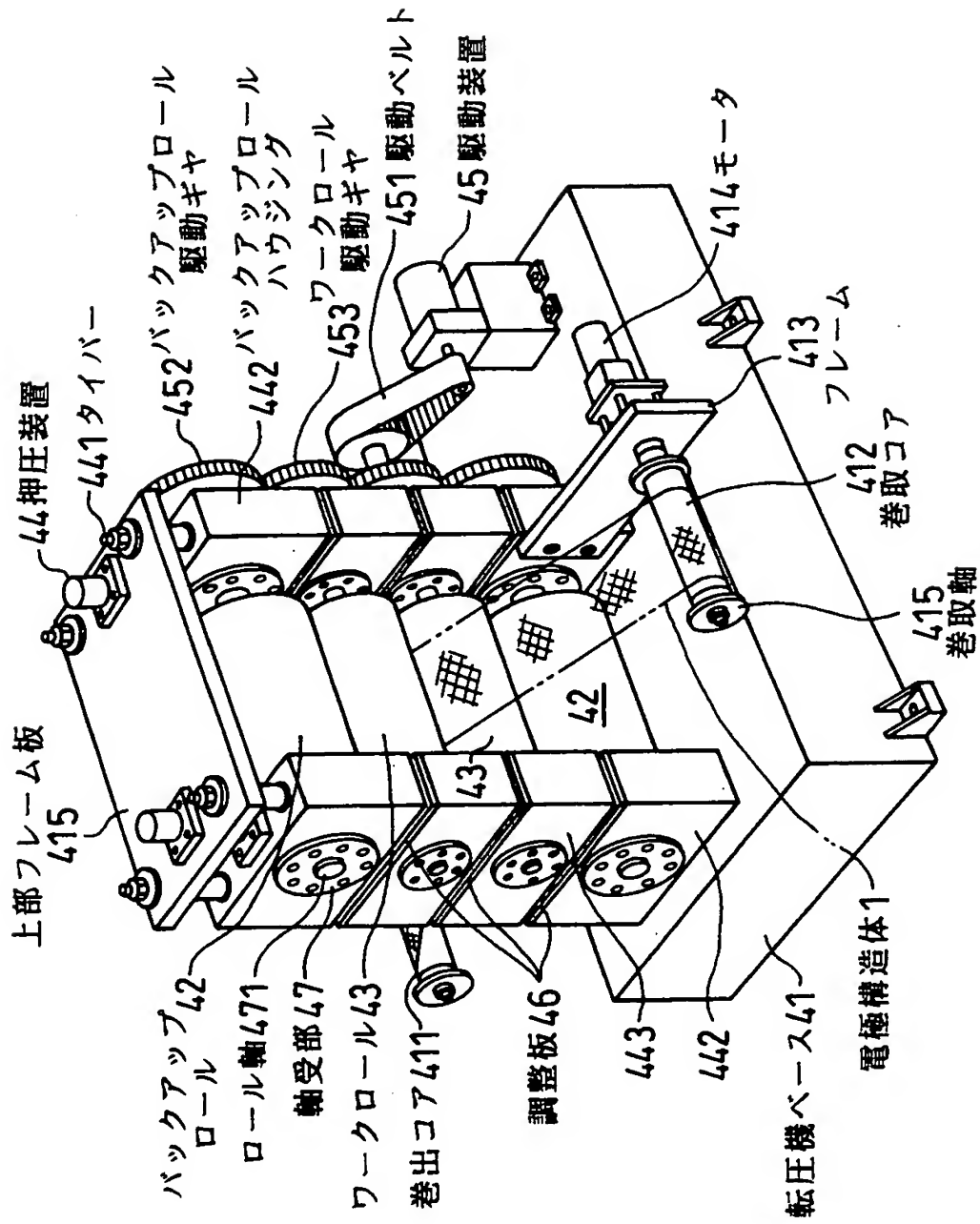
【図 2】



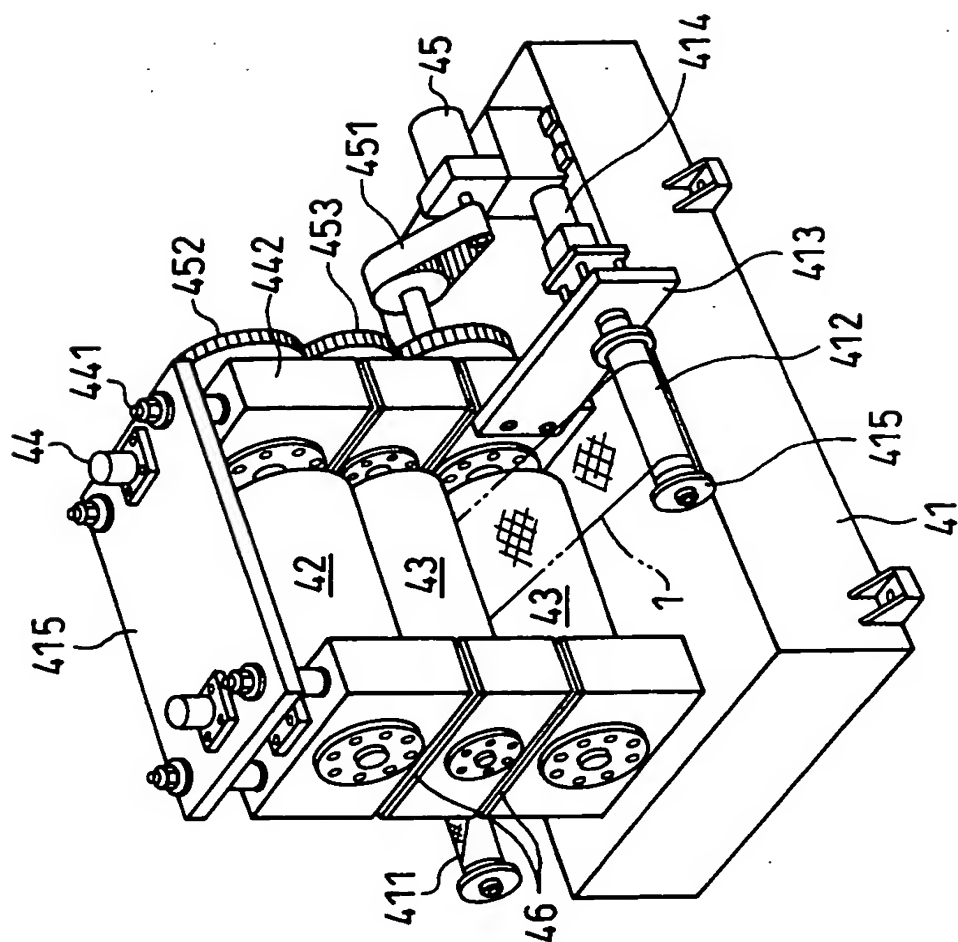
【図 3】



【図 4】

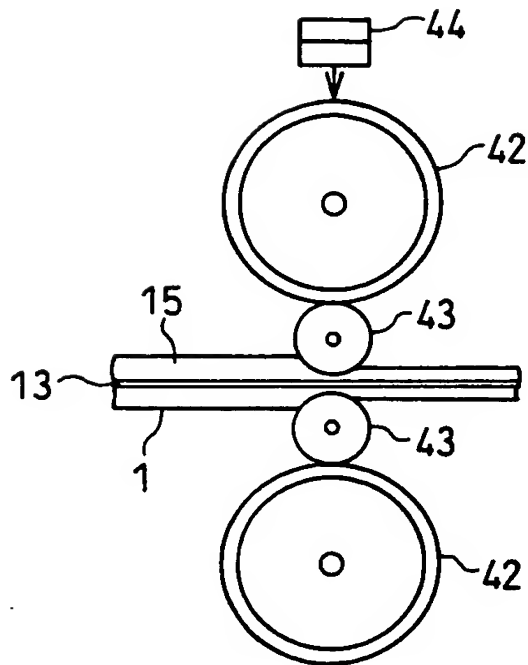


【図 5】

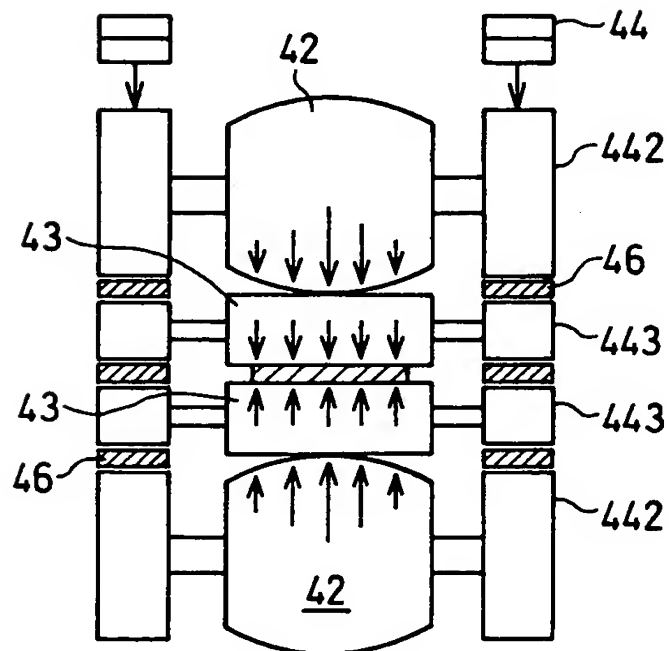


【図6】

(A)

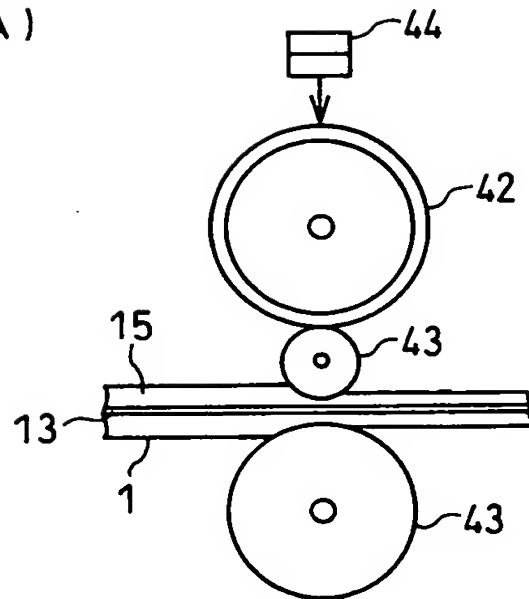


(B)

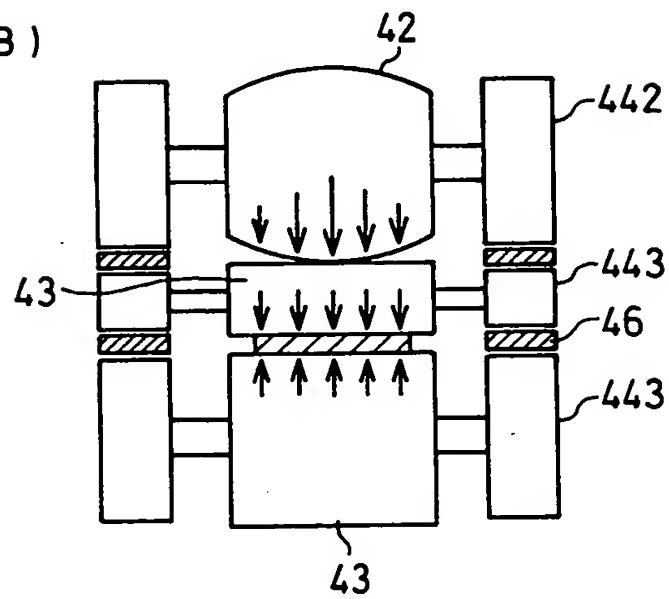


【図 7】

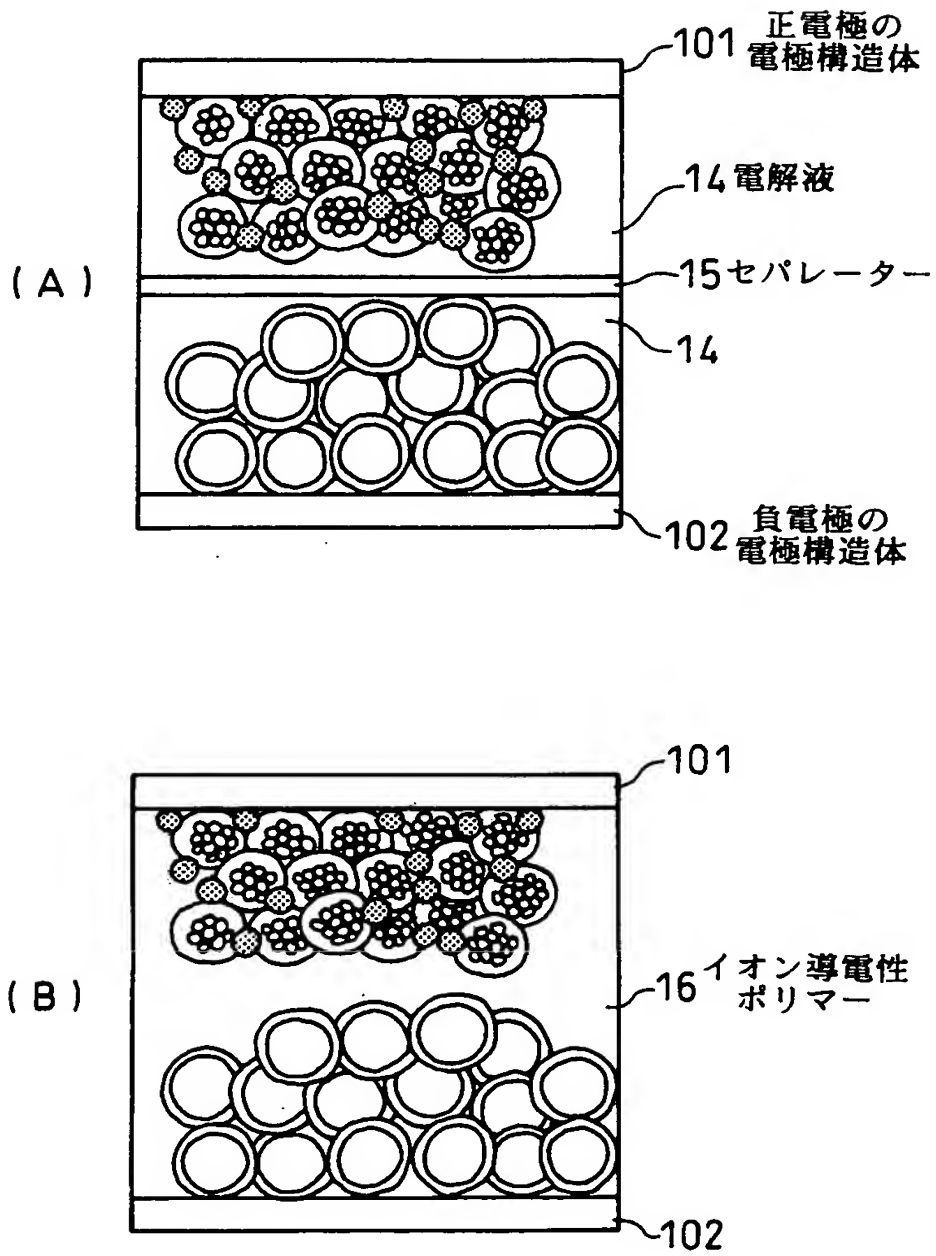
(A)



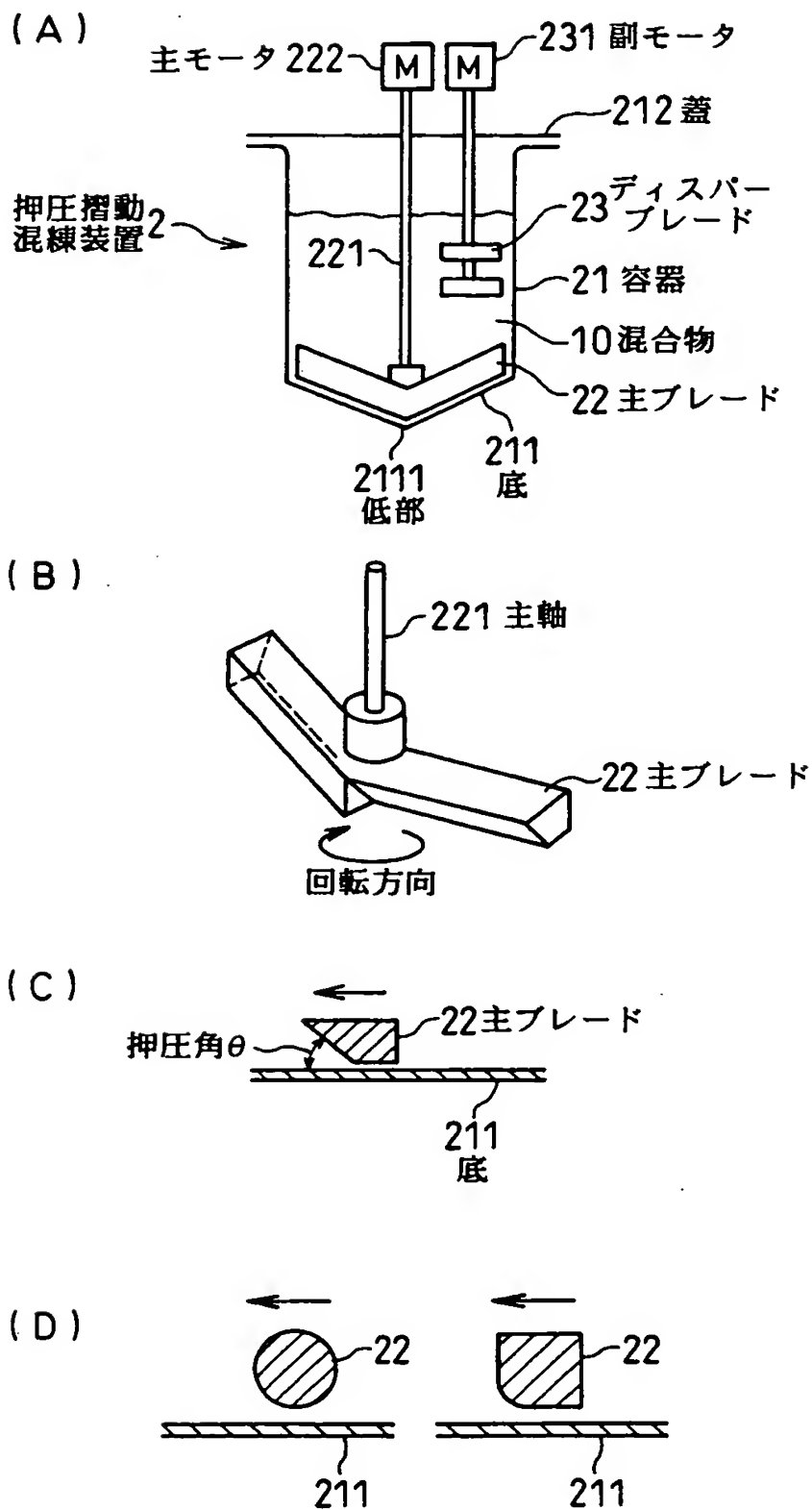
(B)



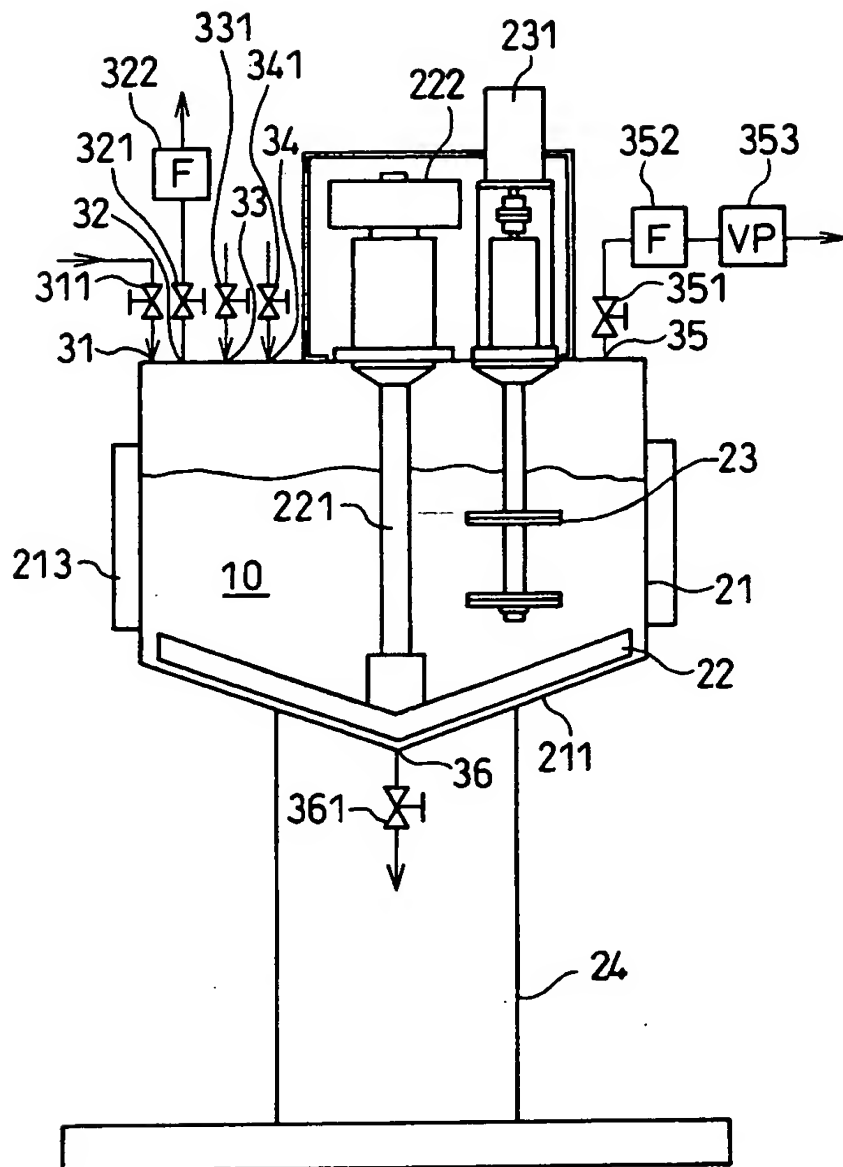
【図 8】



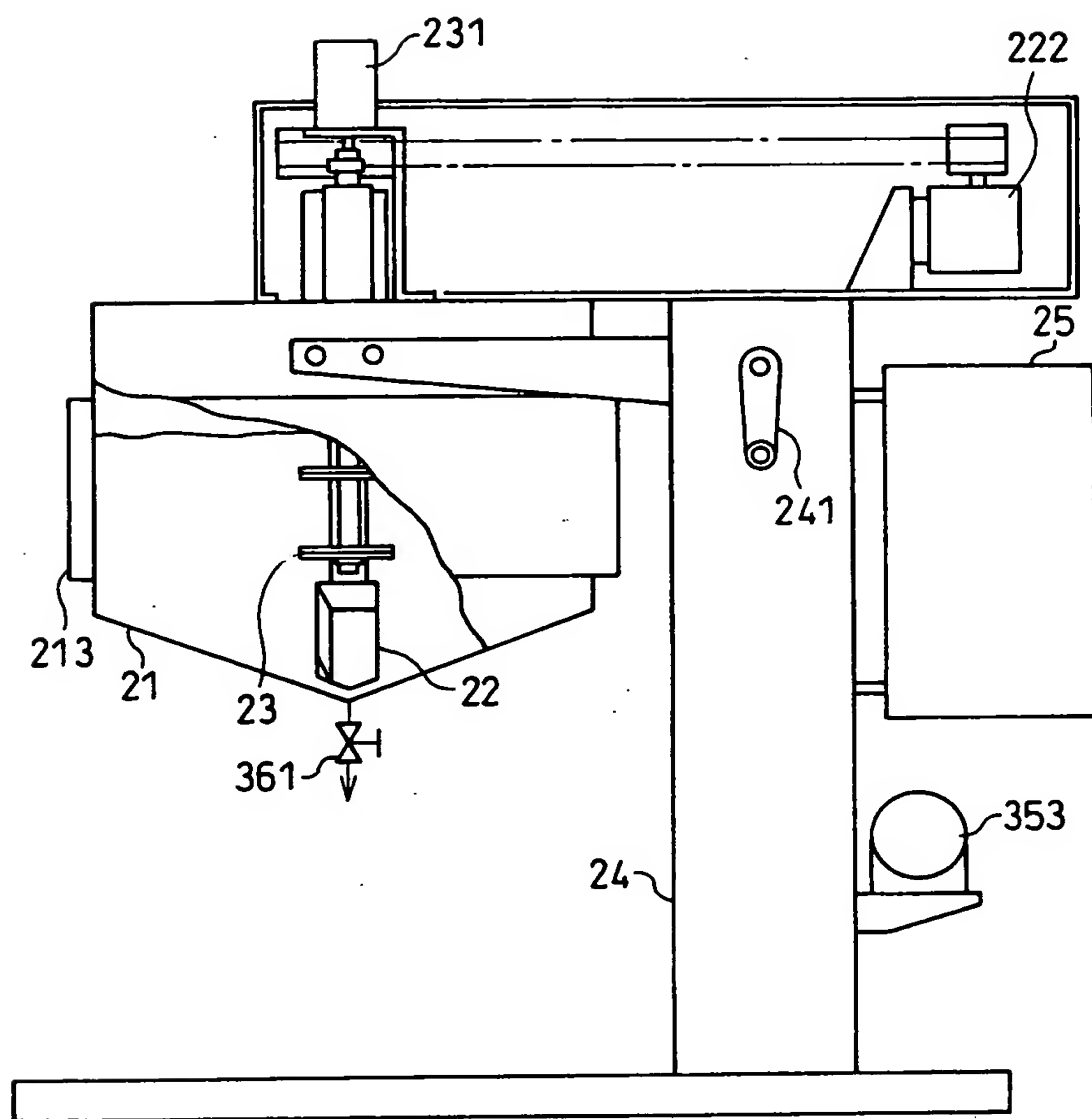
【図 9】



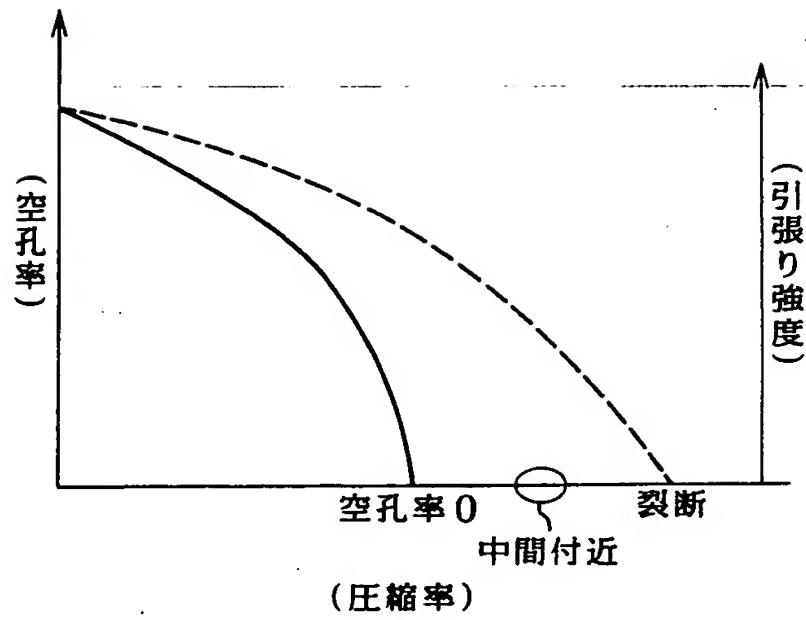
【図 10】



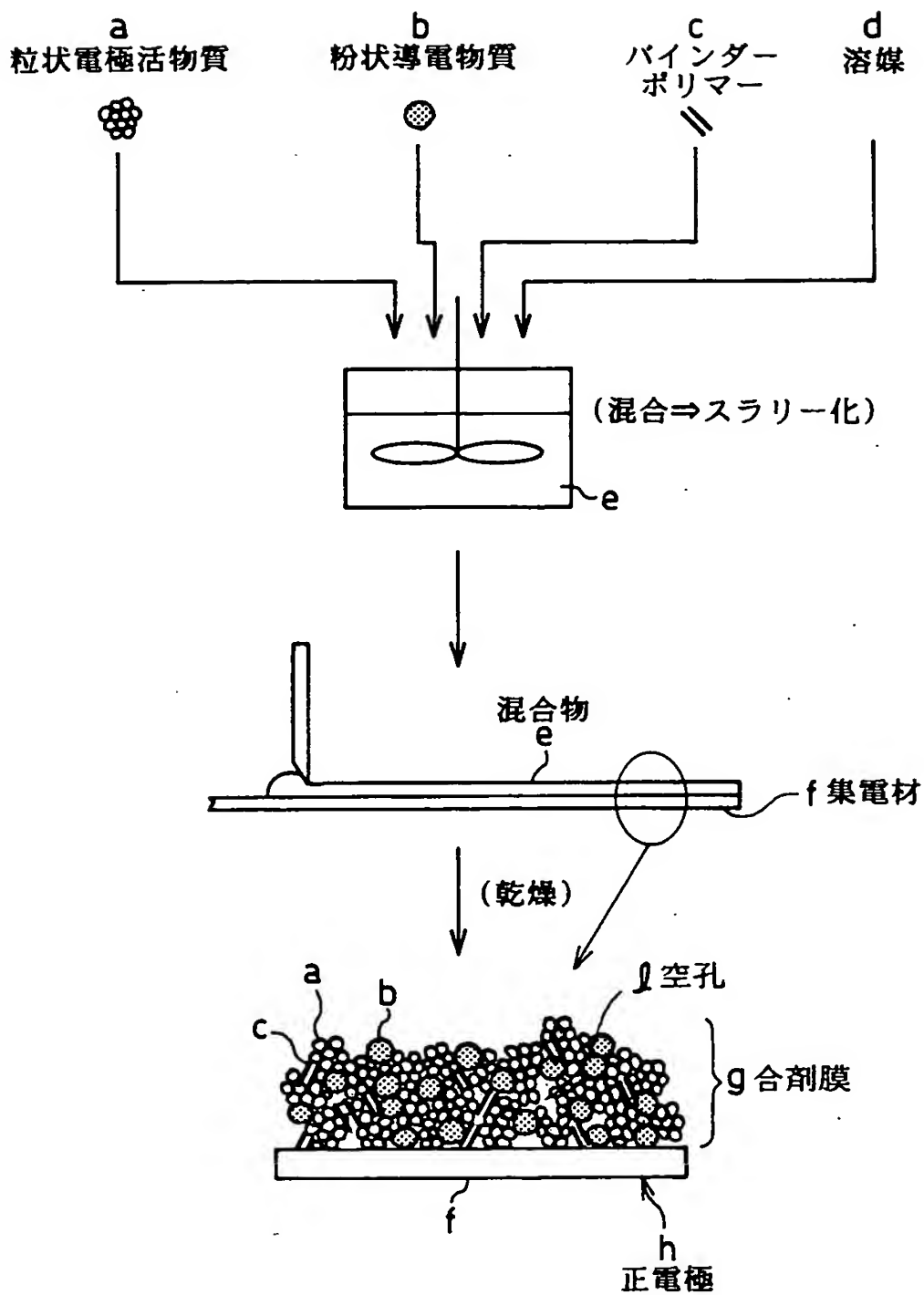
【図 11】



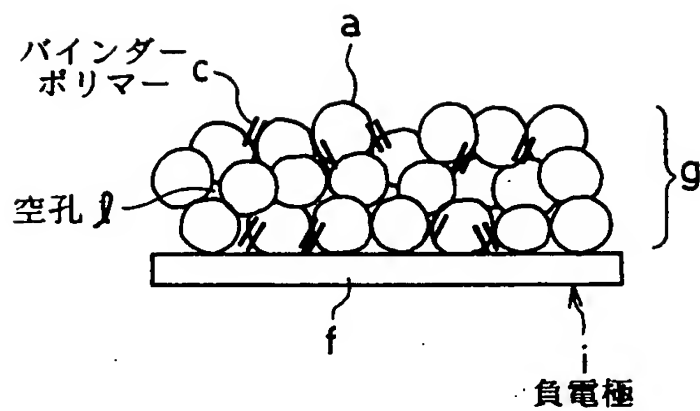
【図 1 2】



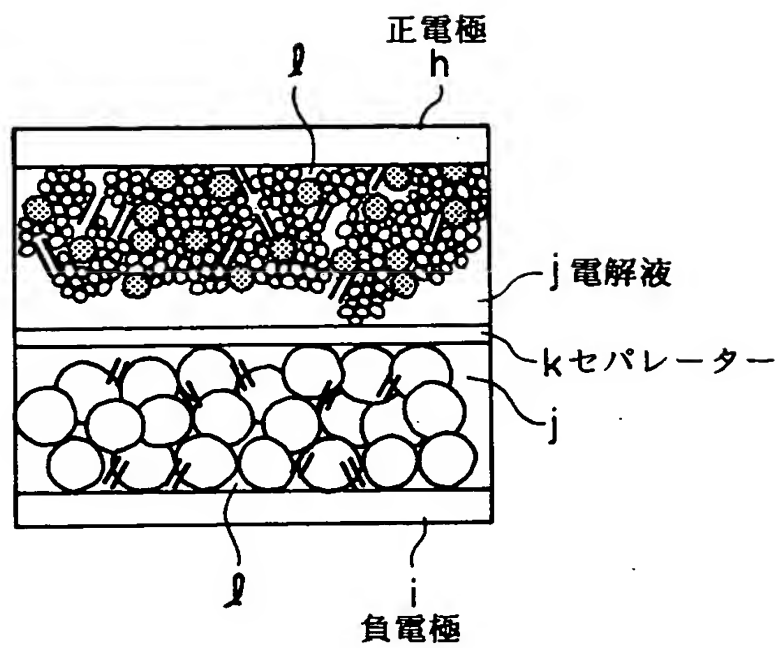
【図 1 3】



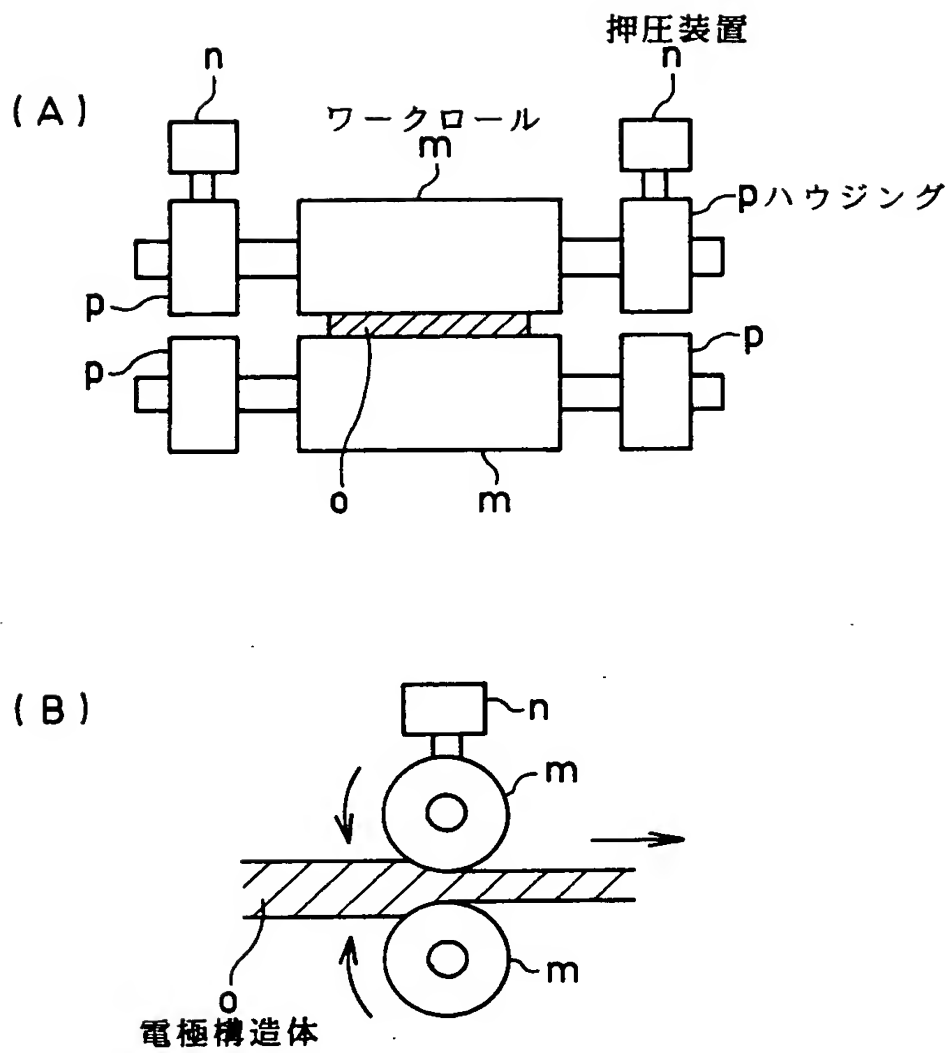
【図 1 4】



【図 1 5】



【図 1 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】電極構造体の転圧に適した転圧装置、及び効率の良い電極構造体を提供すること。

【構成】電極構造体を挟んで転圧する一対のワークロール 4 3、4 3 と、各ワークロールに圧力を作用する少なくとも一対のバックアップロール 4 2、4 2 と、少なくとも一方のバックアップロールをワークロール側に圧力を作用する押圧装置 4 4 と、ワークロール 4 3 を回転駆動する駆動装置 4 5 とを備え、バックアップロール 4 2 は、ワークロール 4 3 より太い径を有し、表面に弾性材料を被着してある電極構造体 1 を転圧する転圧装置、及び、転圧装置で転圧された電極構造体。

【選択図】 図 4

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第269124号
受付番号	59900924646
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成11年 9月27日

<認定情報・付加情報>
【提出日】

平成11年 9月22日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004374]

1. 変更年月日	1993年 3月30日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号
氏 名	日清紡績株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000147]

1. 変更年月日 1990年 8月15日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区久太郎町四丁目1番3号

氏 名 伊藤忠商事株式会社

THIS PAGE BLANK (USE FOR)